



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 15 397 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 15 397.6
㉑ Anmeldetag: 8. 5. 93
㉒ Offenlegungstag: 10. 11. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 11 D 3/39
C 11 D 7/18
// (C11D 3/37,3:04,
3:20,3:06,3:37,3:10,
3:08,1:66,3:386,3:26,
3:36,3:12,3:18)C11D
11/00,G01N 17/00

DE 43 15 397 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Härer, Jürgen, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Blum,
Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Burg, Birgit, Dr.,
46519 Alpen, DE; Holderbaum, Thomas, Dr., 40789
Monheim, DE; Buchmeier, Willi, Dr., 40822
Mettmann, DE; Jeschke, Peter, Dr., 41468 Neuss,
DE; Speckmann, Horst-Dieter, Dr., 40764
Langenfeld, DE; Wiechmann, Frank, 40229
Düsseldorf, DE; Nitsch, Christian, Dr., 40591
Düsseldorf, DE

㉖ Reinigungsmittel mit Verhinderung des Anlaufens von Tafelsilber in Geschirrspülmaschinen

㉗ Schwach alkalisches Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen auf Basis von Gerüstsubstanzen und vorzugsweise Enzymen mit einem Gehalt an Persäuren oder von mit organischen Bleichaktivatoren kombinierten Peroxyverbindungen sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel sowie gegebenenfalls einen Gehalt an bekannten schwach schäumenden nichtionischen Tensiden und einem pH-Wert von etwa 8 bis < 10 in 1%igen wäßrigen Lösungen, das einen Zusatz an anorganischen oder organischen Redoxsubstanzen enthält.

DE 43 15 397 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 94 408 045/504

13/34

Beschreibung

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch angelaufen ist.

Grund hierfür ist in den meisten Fällen die besondere Empfindlichkeit der Silberoberfläche gegenüber schwefelhaltigen Gasen, wie sie in der Umgebungsluft vorkommen.

Auch bei der maschinellen Reinigung von Silber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Selbstverständlich reagiert Silber auch hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden ja Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäure in die Spülflotte eingebracht. Diese Speisereste stellen die Hauptursache für das Anlaufen von Tafelsilber dar, was vor allem auf die Bildung farbiger Silberkomplexverbindungen zurückgeht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder akut, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Komplexbildner/Dispergiermittel, Alkaliträger (Gerüstsubstanzen), Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzymsystem und Netzmittel (Tenside).

Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

So hat das Problem des Anlaufens von Silberoberflächen vor allem mit der Einführung aktivsauerstoffhaltiger anstelle aktivchlorhaltiger maschineller Geschirrspülmittel an Bedeutung zugenommen.

Die Vermeidung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Tafelsilber ist daher das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Das Anlaufen von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberschutzmittel verhindert.

So sind aus "Soap & Chemical Spec.", 46, Heft 4 (1970), Seite 33, maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Pentanatriumtriphosphat, Natriummetasilikat, Alkalicarbonat und Alkaliperborat bekannt. Sie arbeiten bei pH-Werten von 10,0—10,4 und sind noch aktivatorfrei. In der deutschen Auslegeschrift 12 79 877 wird ein Verfahren zum mechanischen Geschirrspülen beschrieben, bei dem Spülmittel verwendet werden, in denen Perverbindungen und Aktivatoren (Katalysatoren) für diese — unter anderem fettsaure Mangansalze — in Form von voneinander getrennten Granulaten vorliegen. Als Perverbindungen kommen weiterhin auch organische Persäuren oder deren Salze in Betracht. Derartige Mittel sollen selbst hartnäckige Stärkefilme beseitigen. Ein ergänzender Zusatz von nicht näher definierten Korrosionsschutzmitteln wird empfohlen.

In der deutschen Auslegeschrift 13 02 394 werden maschinell anwendbare Geschirrspülmittel beschrieben, die ebenfalls Alkalipersalze und einen Bleichmittelaktivator enthalten können. Sie enthalten darüber hinaus noch Enzyme und dürfen daher statt des üblicherweise stark alkalischen pH-Wertes lediglich einen pH-Wert von 7—9 aufweisen. Aus der britischen Patentschrift 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift 3 549 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u. a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u. a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. Anwendungsbeispiele dafür fehlen. Aus der deutschen Auslegeschrift 16 95 219 ist bekannt, daß man acylierte organische Substanzen als Aktivatoren für Perverbindungen überall da einsetzen kann, wo man Peroxyverbindungen verwendet, u. a. bei der Passivierung von Aluminium- oder anderen Leichtmetalloberflächen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7—11,5 genannt. In den europäischen Patentschriften 135 226 und 135 227 werden schwach alkalische maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u. a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Die europäische Patentschrift 145 090 schützt alkalisch aufgebaute, auch für maschinelles Geschirrspülen einsetzbare Reinigungsmittelzusammensetzungen, die Peroxyverbindungen und als Aktivator für diese eine in wäßriger Lösung Mangan(II)Ionen liefernde

Verbindung sowie Natriummetasilikat enthalten und deren wäßrige Lösungen einen pH-Wert von 9,5—13 aufweisen. Sie können weiterhin oberflächenaktive Verbindungen und zusätzlich bekannte organische Peroxidaktivatoren enthalten, was aber nicht durch Beispiele belegt wird. Der Bleicheffekt der Peroxyverbindungen an Teeflecken wird dort durch den Zusatz an Mangan(II)salz-Aktivatoren verstärkt. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern.

Dem Stand der Technik ist nicht zu entnehmen, daß schwach alkalische Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter Bleichaktivatoren wie etwa Tetraacetylenhydriammin oder etwa Mangansulfat aktiviert werden, zwar aufgrund der verstärkten Sauerstoffbleiche die effektive Beseitigung von Teeflecken bewirken, gleichzeitig aber das Anlaufen von gleichzeitig diesem Reinigungsprozeß ausgesetzten Silberbestecken während der Reinigung in Geschirrspülmaschinen unerwarteterweise begünstigen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß schwach alkalische Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen auf Basis von Gerüstsubstanzen und vorzugsweise Enzymen mit einem Gehalt an Persäuren oder von mit organischen Bleichaktivatoren kombinierten Peroxyverbindungen, sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel sowie gegebenenfalls einem Gehalt an bekannten schwach schäumenden nichtionischen Tensiden und pH-Werten von etwa 8 bis <10 in 1%igen wäßrigen Lösungen, die einen Zusatz an Redoxverbindungen enthalten, das Anlaufen von Silberbestecken während des Reinigungsprozesses verhindern.

Die beanspruchten Redoxmittel beeinflussen das Redoxpotential der Reinigerflotte, und verhindern die Oxidation der Silberoberfläche. Dieser Effekt kann durch elektrochemische Messungen quantifiziert werden. Dies ist um so überraschender, als weder durch Zusatz dieser Redoxmittel allein noch der bekannten organischen Bleichaktivatoren wie Tetraacetylenhydriammin allein zu aktivsaurestoffhaltigen schwach alkalischen Geschirreinigungsmitteln sowohl das Anlaufen von Silber verhindert, als auch gleichzeitig Teebelag auf Geschirr ausreichend gut entfernt werden kann.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel entspricht im wesentlichen der bekannter schwach alkalischer, maschinell anwendbarer Geschirreinigungsmittel mit einem Gehalt an Aktivsaurestoffträgern in Form von Persäuren oder Perverbindungen wie Natriumperborat bevorzugt Natriumperboratmonohydrat (vergleiche "Tenside" 27 (1990), Seiten 52—56) oder Percarbonat. Als Gerüstsubstanzen können polymere Alkaliphosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkalisalze organischer Carbonsäuren und/oder organische Polymere auf nativer oder synthetischer Basis eingesetzt werden. Zur Verbesserung der Benetzungswirkung können gegebenenfalls noch geringe Zusätze an schwach schäumenden nichtionischen Tensiden erfolgen. Vorzugsweise sollen die Mittel auch noch verschiedene Enzymzusätze, einzeln oder mehrere davon enthalten, wie Amylasen, Proteasen, Lipasen und/oder Cellulasen.

Als Aktivsaurestoffträger kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Wegen der Schüttgewichtssteigerung wird kompaktiertes Natriumperboratmonohydrat bevorzugt. Aber auch der Einsatz von beispielsweise mit Borverbindungen stabilisiertem Natriumpercarbonat (deutsche Offenlegungsschrift 33 21 082) hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Da Aktivsaurestoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60°C, den ungefähren Temperaturen des Reinigungsprozesses in der HGSM, sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen bevorzugt TAED (Tetraacetylenhydriammin), aber auch PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein. Der Anteil an Aktivsaurestoffträgern im gesamten Mittel beträgt insgesamt etwa 5 bis 20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0—15, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat beziehungsweise 0—20, vorzugsweise etwa 5 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Perborat oder Percarbonat anwesend sein muß, und der Anteil des Bleichaktivators beträgt etwa 1 bis 8, vorzugsweise etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Als polymere Alkaliphosphate kommen die üblicherweise in Spül- und Reinigungsmittelgemischen verwendeten kondensierten Phosphate in Betracht, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen liegen zweckmäßig im Bereich von 0 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Alkalisilikate, die vor allem der Korrosionsinhibierung von Aluminium, Aufglasurdekors und Gläsern dienen, werden bevorzugt wasserfreie Natrium- oder Kaliumdisilikate verwendet, bei denen das Verhältnis von Alkalioxid zu Siliciumdioxid etwa 1 : 2 beträgt. Die Menge der Alkalisilikate im gesamten Mittel liegen zweckmäßig bei etwa 0 bis 10, vorzugsweise etwa 0 bis 4 Gew.-%.

Als Alkalicarbonate können vorzugsweise wasserfreie, aber auch kristallwasserhaltige Verbindungen und in der Natur vorkommende Formen, beispielsweise Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{NaHCO}_3$ (Solvay)) eingesetzt werden. Bevorzugt sind Natriumcarbonat und Trona, deren Mengen etwa 0 bis 20, vorzugsweise etwa 7 bis 12 Gew.-% bzw. etwa 0 bis 40, vorzugsweise etwa 14 bis 24 Gew.-% betragen, bezogen auf das gesamte Mittel. Mit diesen Mengen bleibt man im Rahmen der EG-Zubereitungsrichtlinien im kennzeichnungsfreien Bereich.

Werden deutlich höhere Gehalte an Soda oder Disilikat wie etwa 10 bzw. 5 Gew.-% eingesetzt, steigt der pH-Wert der 1%igen Reinigerformulierung über den angestrebten schwach alkalischen Bereich von vorzugsweise etwa 9,0 bis 9,5. In diesem Fall kann eine Substitution von Natriumhydrogencarbonat gegen Citronensäure in Mengen von 0 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0 bis 8 Gew.-% erfolgen.

Das Alkalihydrogencarbonat wird in der Natriumform eingesetzt. Das Natriumhydrogencarbonat soll vorzugsweise in grober kompakter Form mit einer Korngröße in der Hauptfraktion zwischen etwa 0,4 bis 1,0 mm eingesetzt werden. Sein Anteil am Mittel beträgt etwa 5 bis 50, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-%.

Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. Der Gehalt an Trinatriumcitratdihydrat beträgt etwa 20 bis 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-%; er kann ganz oder teilweise, d. h. bis zu etwa 80, vorzugsweise etwa 50 Gew.-%, durch in der Natur vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure ersetzt werden.

Es können gegebenenfalls auch noch organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate eingesetzt werden, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 oder 177 von Alco, LMW® 45 N und SP02 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel und als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge beträgt dann 0 bis etwa 4, vorzugsweise etwa 1 bis 2 Gew.-%. üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} — C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} — C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C_8 — C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1—4 (APG® 225 und APG® 600 von der Firma Henkel) und/oder C_{12} — C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3—8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6 — C_{14}). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside nicht in reiner Form, sondern als Gemisch eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw. Besonders schaumarme Tensidkombinationen ergeben sich aus Mischungen von C_6 — C_{14} -Alkylpolyglykosiden mit C_8 —Alkyl—N—Methyl-Glucamiden.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch etwa 0 bis 6, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden.

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste werden meist Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel; Optimase®-M-440, optimase®-M-330, Opticlean®-M-375, Opticlean®-M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis, Savinase® 4,0 T; 6,0 T; 8,0 T der Firma Novo oder Esperase® T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl® 60 T; 90 T der Firma Novo; Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis, Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firma Novo, Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Ihre Mengen im gesamten Mittel liegen jeweils bei etwa 0,2 bis 4, vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Als dem Anlaufschutz von Tafelsilber dienende Redoxsubstanzen kommen organische und anorganische Verbindungen in Betracht, als anorganische vor allem Mangan(II)-Salze und Mangan(II)-Komplexe wie Mangan(II)-Sulfat-hydrat, sowie anorganische-organische Komplexe wie etwa Mangan(II)-acetessigester und Mangan(II)-acetylacetonate, als organische Redoxsubstanzen solche aus der Reihe der zwei- und dreiwertigen Phenole, beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Man kann gegebenenfalls auch noch untergeordnete Mengen an Salzen, vorzugsweise an Mangan-(II)-Salzen von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren oder Gluconsäure oder Citronensäure zusetzen. Die Menge an Redoxsubstanzen beträgt etwa 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%. Die Mangan(II)-Salze und die organischen Redoxsubstanzen sind vorzugsweise gecoatet, d. h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Oxidation zu Mangan(IV)-Salzen oder zu Salzen höherer Oxidationsstufen bzw. zu den Benzochinonen bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während des Reinigungsganges leicht löst bzw. im Verlauf des Reinigungsganges schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte daher im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Für Rahmenrezepturen der möglichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel kommen etwa folgende Bereiche, die sich auf den Aktivsubstanzgehalt in Gewichtsprozent beziehen und sich alle zusammen auf 100 Gew.-% ergänzen, in Betracht:

20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Gerüstsubstanzen, insbesondere
20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-%

Pentanatriumtriphosphat oder	
20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren oder	
20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren und Pentanatriumtriphosphat, mit einem beliebigen Mischungsverhältnis zwischen Citrat, Hydroxycarbonsäuren und Pentanatriumtriphosphat,	5
0—15, vorzugsweise etwa 0 bis 8 Gew.-% Citronensäure	
0—12, vorzugsweise etwa 3 bis 8 Gew.-% Polymer (native oder synthetische Basis)	
0—20, vorzugsweise etwa 7 bis 12 Gew.-% Soda bzw. 0—40 vorzugsweise 14 bis 24 Gew.-% Trona	
0—10, vorzugsweise etwa 0 bis 4 Gew.-% Natriumsilikat	
5—50, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat	10
5—20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Aktivsauerstoffabspalter, insbesondere	
0—15, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat	
0—20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Perborat oder Percarbonat anwesend sein muß,	
1—10, vorzugsweise etwa 2 bis 6 Gew.-% eines Bleichaktivators	
0—4, vorzugsweise etwa 1 bis 2 Gew.-% Niotensid	15
< 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Amylase	
< 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Protease	
< 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Lipase	
< 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Cellulase	
0,1—5, vorzugsweise etwa 0,2 bis 2,5 Gew.-% Redoxsubstanz,	20

die in 1gew.-%iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 8 bis < 10, vorzugsweise von etwa 9 bis 9,5 aufweisen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel können gegebenenfalls die Natriumsalze von homo- bzw. copolymeren (Meth-)acrylsäuren (als Polymer) mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in einem beliebigen Mischer, beispielsweise in einem Pflugscharmischer vorgelegt und anschließend unter Zugabe von Flüssigkeiten wie Wasser, einem nichtionischen Tensid oder flüssigem Poly(meth)acrylat agglomerierend granuliert, das so erhaltene Granulat gegebenenfalls in einer zweiten Granulationsstufe auf eine gleichmäßige Kornverteilung eingestellt, es unter Bewegung in einem Warmluftstrom getrocknet, Fein- und Grobanteile abgesiebt und anschließend mit einem Bleichmittel einem Bleichaktivator, der Redoxsubstanz und gegebenenfalls einem Bleichstabilisator, Duftstoff, Enzymen, nichtionischen Tensiden, Trinatriumcitratdihydrat und/oder Farbstoffen vermischt werden.

Das Trinatriumcitratdihydrat kann auch bereits in der ersten Granulationsstufe zugesetzt werden. Da der Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflusst, muß die Trocknung so durchgeführt werden, daß der Hydrogencarbonat-Zerfall des Natriumhydrogencarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumhydrogencarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Hydrogencarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. Im Gegensatz zum Herstellungsverfahren ist der Zerfall des Natriumhydrogencarbonats bei der späteren Anwendung im Reinigungsverfahren in der Geschirrspülmaschine durchaus erwünscht, denn hierdurch wird die Alkalität der Flotte und somit deren Reinigungsleistung gesteigert. Die in situ-Bildung von Natriumcarbonat (augenreizend und hautreizend) aus Natriumhydrogencarbonat (nicht reizend) entschärft Gefahren für den Verbraucher, z. B. bei nicht bestimmungsgemäßer Benutzung durch Kinder.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch praktisch hellglänzende Silberbesteckteile.

Eine Differenzierung der Wirkung eines Bleichsystems kann durch die visuelle Beurteilung der Reinigungsleistung bei Teeflecken verschmutzter Teetassen sowie dem Fehlen von Anlauffarben an gespülten Silberbesteckteilen erfolgen. Die entsprechende Durchführung wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

Beispiele

In dem Beispiel bedeuten:

APG(R) 225: Alkylpolyglykosid (Firma Henkel); Alkylketten $n = C_8-C_{10}$,
 $x = 1,6$

5 APG(R) 600: Alkylpolyglykosid (Firma Henkel): Alkylketten $n = C_{12}-C_{14}$,
 $x = 1,4$

10 Dehydol(R) LS2: Fettalkoholethoxylat (Firma Henkel): Fettalkohol
 $C_{12}-C_{14}-2EO$

TAED: Bleichaktivator

15 Mangansulfat: }
 Brenzcatechin: } Redoxverbindungen
 Gallussäure: }
 20 Hydrochinon: }

Beispiel 1: Beurteilung des Silberanlaufverhaltens und der Teereinigung (Entfernung von Teebelägen/-flecken)

25 Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Jeweils drei Löffel wurden dann in den Besteckkorb einer HGSM Typ Bosch S 712 gegeben. Das Reinigungsprogramm ($65^{\circ}C$, $16^{\circ} dH$) wurde nun gestartet und dem Reinigungsgang 50 g einer
 30 Anschmutzung sowie 30 g citrathaltiger Reiniger mit einem der in Tabellen 1 bis 3 aufgeführten Additive direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung des Spül- und Trocknungsvorganges wird die HGSM für 10 Minuten geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült. Nach dem 10. Spülgang wurden die Löffel entnommen und bewertet. Dazu wurden die Anlauffarben im Bereich von 0 bis 4 bewertet:
 (0 = kein Anlaufen, 1 = ganz/leichte Gelbfärbung, 2 = stärkere Gelbfärbung, 3 = ganzflächige Gold- bis
 35 Braunfärbung, 4 = Violett- bis Schwarzfärbung der Löffel, vergleiche Werte im oberen linken Teil der Tabellen).
 Gleichzeitig wurde die Entfernung von Teeanschmutzung auf Porzellangut beurteilt. Hier lag die Benotung zwischen 0 und 10 mit 0 = keine Tee-Entfernung und 10 = vollständige Tee-Entfernung; (vergleiche Werte im unteren rechten Teil der Tabellen).

Herstellung der Teeanschmutzung

40 In einem Wasseraufbereitungskessel werden 16 l kaltes Stadtwasser ($16^{\circ}d$) kurz zum Sieden erhitzt. Man läßt 96 g Schwarzen Tee im Nylonnetz bei geschlossenem Deckel für 5 Minuten ziehen und überführt den Tee in eine Tauchapparatur mit Heizung und Rührwerk.
 60 Teetassen werden 25 mal im Ein-Minuten-Takt bei $70^{\circ}C$ in den vorbereiteten Teesud getaucht. Anschließend werden die Tassen abgehängt und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen auf ein Blech gelegt.

Reinigerzusammensetzung

Zuerst wurde ein mild alkalisches Grundprodukt aus

50 56,0% Trinatriumcitrat-dihydrat
 36,1% Natriumhydrogencarbonat
 6,1% Natriumcarbonat, wasserfrei
 1,8% Gemisch nichtionischer Tenside aus APG 225 und Dehydol® LS2 (1 : 1) pH-Wert (1% in dest. H_2O) : 9,5
 55 hergestellt.

Mit diesem Grundprodukt wurden die mit der nachfolgenden Rezeptur vorgegebenen Testvariationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind tabellarisch wiedergegeben.

60 81—86 Gew.-% Grundprodukt
 12 Gew.-% Natriumpercarbonat
 0—10 Gew.-% TAED
 0—2 Gew.-% mit Paraffin umhülltes Mangansulfat
 1 Gew.-% Protease
 65 1 Gew.-% Amylase

Zusammensetzung der Anschmutzung

Ketchup:	25 g	
Senf (extra scharf):	25 g	
Bratensoße:	25 g	5
Kartoffelstärke:	5 g	
Benzoessäure:	1 g	
Eigelb:	3 Stück	
Milch:	1/2 l	
Margarine:	92 g	10
Stadtwater:	608 ml	

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Teereinigung/Silberschutz

Maschine: Bosch S 712
Dosierung: 30 g
Programm: 65 °C Universal
Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung
10 = optimale Reinigung
Silber: 0 = kein Anlauf
4 = starker Anlauf

Redoxsubstanz		Noten: Silberanlauf / Tee					
Mn(II)							
2,0 %	0 3,9	0 3,2	0 -	0 3,5	0 -	0 3,3	
1,0 %	0 5,0	0 4,0	0 6,6	0 7,8	0 -	0 4,8	
0,5 %	0 7,3	0 7,8	0 8,0	0 8,5	0 8,5	0 9,8	
0,4 %	0 -	0 8,2	0 -	0 8,5	0 9,5	0 9,3	
0,3 %	0 6,1	1 9,7	0 9,2	0 8,7	0 9,0	1 8,7	
0,2 %	- -	1 9,0	1 9,7	1 8,5	1 8,8	2 9,3	
0,0 %	0 2,2	2 5,2	3 7,0	3 7,8	4 8,2	4 9,0	
	0,0 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	2,5 %	3,0 %	

TAED

Tabelle 2

Teereinigung/Silberschutz

Maschine: Bosch S 712

Dosierung: 30 g

Programm: 65 °C Universal

Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung

10 = optimale Reinigung

Silber: 0 = kein Anlauf

4 = starker Anlauf

Redoxsubstanz Brenzcatechin		Noten: Silberanlauf/Tee				
3,0 %						
2,0 %	0	2			0	0
1,5 %	0	3			3	2
1,0 %	1	3			2	6
0,5 %						
0,2 %						
0,0 %		2	5	7	10	10
	0,0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	10,0 %

TAED

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Teereinigung/Silberschutz

Maschine: Bosch S 712
Dosierung: 30 g
Programm: 65 °C Universal
Wasserhärte: 16 °dH

Tee: 1 = keine Reinigung
10 = optimale Reinigung
Silber: 0 = kein Anlauf
4 = starker Anlauf

Redoxsubstanz Gallussäure		Noten: Silberanlauf / Tee					
3,0 %					3	8	
2,0 %	4		4		4	9	
1,5 %							
1,0 %							
0,5 %		3		6		8	
0,2 %							
0,0 %		2	5	7	9	10	
	0,0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	10,0 %	

TAED

Tabelle 4

Teereinigung/Silberschutz

Maschine: Bosch S 712

Tee: 1 = keine Reinigung

Dosierung: 30 g

10 = optimale Reinigung

Programm: 65 °C Universal

Silber: 0 = kein Anlauf

Wasserhärte: 16 °dH

4 = starker Anlauf

Redoxsubstanz		Noten: Silberanlauf / Tee					
Hydrochinon							
3,0 %						0	8
2,0 %	0	0	0	0	2	3	6
1,5 %	0	1	1	2	3		
1,0 %	3	2	3	3	4		
0,5 %	4	3	4	4	4	10	
0,2 %	4	3	4	4	4		
0,0 %	4	3	4	4	4	4	
	0,0 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	10,0 %	

TAED

Elektrochemische Messungen

Probenvorbereitung:

Für die Untersuchungen wurde als Probenmaterial anstelle von Silberbesteck Silberdraht ($d = 2 \text{ mm}$, 99,99%ig) verwendet. Von diesem Silberdraht wurden jeweils ca. 10 cm lange Stücke abgeschnitten und der in die Meßlösung eintauchende Teil der Probe mit SiC-Schleifpapier (600er Körnung) geschliffen. Anschließend wurden die

Proben gut mit bidestilliertem Wasser gespült und evtl. anhaftende Schleifreste mit einem fusselfreien Tuch abgewischt. Dieser Vorgang wurde gegebenenfalls mehrfach wiederholt, bis die Probe optisch einen einwandfreien Eindruck hinterließ. Nach dem Schleifen der Proben wurden diese sofort für die Messung verwendet, um einer Reaktion des metallischen Silbers mit der Laborluft zuvorzukommen. Die effektive, in die Lösung eingetauchte Probenoberfläche betrug 0,70 cm².

Elektrolyte und Elektroden:

Die Experimente wurden in einer Duran-Glaszelle durchgeführt. Als Meßelektroden dienten die erwähnten Silberdrähte ($A = 0,70 \text{ cm}^2$). Die Gegenelektrode bestand aus einem Goldbleck (99,99%ig) mit einer Fläche von 1 cm². Als Bezugselektrode wurde auf Grund der alkalischen Elektrolytlösungen eine Hg/HgO/0,1 m NaOH-Elektrode gewählt, die über eine Haber-Luggin-Kapillare mit den Elektrolyten verbunden war. Die Messungen wurden mit 5 g/l Reiniger in Leitungswasser von 16°d und einer Salzbelastung von ca. 600 mg (Trockenrückstand) durchgeführt.

Beim Ansetzen der Reinigerlösungen wurde zunächst das Reinigergrundgerüst gelöst und die Lösung auf 65°C erhitzt. Direkt vor der Messung wurden die Bleichkomponente und der Bleichaktivator und/oder die Redoxsubstanz zugegeben. Danach erfolgte die elektrochemische Messung. Während der elektrochemischen Experimente wurden die Elektrolytlösungen auf 65°C temperiert und mit Luft gespült.

Apparatur und Aufnahme der Meßkurven:

Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde das Elektrodenpotential ausgehend von - 0,62 V bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE), mit einer konstanten Geschwindigkeit erhöht. Nach einer Erhöhung von insgesamt 1,1 V wurde das Potential anschließend mit gleicher Geschwindigkeit erniedrigt. Hierzu diente ein Standardpotentiostat bestehend aus Mitkopplungsverstärker, Differenzverstärker, Addierer und Impedanzwandler, sowie ein Funktionsgenerator (Prodis 16 der Firma Intelligent Controls CLZ GmbH).

Ergebnisse

Die Charakterisierung des Korrosionsverhaltens erfolgte an Hand von Stromspannungskurven. Wesentliche Informationen kommen dabei aus dem Nulldurchgang der Stromspannungskurve (Ruhepotential, das sich auch ohne äußere Potentialbeeinflussung von selbst einstellt) und der Steigung der Kurve am Nulldurchgang (reziproker Polarisationswiderstand) E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, "Korrosionskunde im Experiment" Verlag Chemie (1983), Seiten 31 ff.; H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", 2. Auflage, Springer Verlag (1979), Seiten 117 ff. Dabei verschiebt sich durch den Zusatz der Redoxverbindung das Potential des Nulldurchgangs zu niedrigeren Werten und die Steigung nimmt ab. Also wird die Silberkorrosion durch den Zusatz der Redoxverbindungen auch elektrochemisch meßbar erheblich reduziert.

Rezeptur des Grundgranulats:

54,0% Trinatriumcitratdihydrat
36,1% Natriumhydrogencarbonat
6,1% Natriumcarbonat, wasserfrei
1,8% Gemisch nichtionischer Tenside aus APG® 225 und Dehydol®LS2 (1 : 1)
1,0% Protease
1,0% Amylase

pH-Wert (1%ig in dest. Wasser) = 9,3—9,6

Zusammensetzung Reiniger	Lage Nulldurchgang E (mV) (SHE)	Steigung im Nulldurchgang di/dE (mA/V)	
			5
Grundgranulat (87 %) + 12 % Percarbonat + 1 % TAED	435	25	10
Grundgranulat (87 %) + 12 % Percarbonat + 1 % Redoxsubstanz*)	360	0,3	15
			20
Grundgranulat (86,5 %) + 12 % Percarbonat + 1 % TAED + 0,5 % Redoxsubstanz*)	405	7	25
			30
Grundgranulat (86 %) + 12 % Percarbonat + 1 % TAED + 1 % Redoxsubstanz*)	375	0,6	35
			40
*)Redoxsubstanz: Mangansulfatmonohydrat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
Grundgranulat (86 %) + 12 % Percarbonat + 2 % Redoxsubstanz**)	319	0,5	45
			50
**)Redoxsubstanz: Hydrochinon			

Patentansprüche

1. Schwach alkalisches Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen auf Basis von Gerüstsubstanzen und vorzugsweise Enzymen mit einem Gehalt an Persäuren oder von mit organischen Bleichaktivatoren kombinierten Peroxyverbindungen, sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel sowie gegebenenfalls einem Gehalt an bekannten schwach schäumenden nichtionischen Tensiden und einem pH-Wert von etwa 8 bis < 10 in 1%igen wäßrigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen Zusatz an anorganischen oder organischen Redoxsubstanzen enthält. 55
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als anorganische Redoxsubstanz Mangan(II)-Salze und/oder Mangan(II)-Komplexverbindungen enthält. 60
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als organische Redoxverbindungen zwei- und dreiwertige Phenole oder Derivate davon enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als zwei- und dreiwertige Phenole Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucini, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen enthält. 65
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis etwa 5, vorzugsweise etwa 0,1 bis 3 Gew.-% an Redoxsubstanz oder mehreren Redoxsubstanzen enthält,

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa

- 5 20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Gerüstsubstanzen, insbesondere
 20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat oder
 20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren oder
 20—60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat und Salze der Hydroxycarbonsäuren und Pentanatri-
 umtriphosphat in einem beliebigen Mischungsverhältnis
 0—15, vorzugsweise etwa 0 bis 8 Gew.-% Citronensäure
 0—12, vorzugsweise etwa 3 bis 8 Gew.-% Polymer (native oder synthetische Basis)
 10 0—20, vorzugsweise etwa 7 bis 12 Gew.-% Soda bzw. 0—40 vorzugsweise 14 bis 24 Gew.-% Trona
 0—10, vorzugsweise etwa 0 bis 4 Gew.-% Natriumsilikat
 5—50, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
 5—20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Aktivsauerstoffabspalter, insbesondere
 0—15, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat
 15 0—20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Perborat oder Percarbo-
 nat anwesend sein muß,
 1—10, vorzugsweise etwa 2 bis 6 Gew.-% eines Bleichaktivators
 0—4, vorzugsweise etwa 1 bis 2 Gew.-% Niotensid
 < 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Amylase
 20 < 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Protease
 < 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Lipase
 < 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% Cellulase
 0,1—5, vorzugsweise etwa 0,2 bis 2,5 Gew.-% Redoxsubstanz,
 25 die in 1gew.-%iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 8 bis < 10, vorzugsweise von etwa 9 bis 9,5
 aufweisen, enthält.

30

35

40

45

50

55

60

65